

Suspension polymerization

Patent number: DE1137215
Publication date: 1962-09-27
Inventor: HUDGIN DONALD EDWARD; BERARDINELLI FRANK
MICHAEL; MICHAUD CLARENCE LORENZO; JUN
OLIVER H AXTELL; CLARKE CHARLES MARTIN
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
- international:
- european: C08G2/00
Application number: DE1958C017688 19581020
Priority number(s): US19570691142 19571021

Also published as:

US2989505 (A1)
GB877820 (A)
FR1216327 (A)

Abstract not available for DE1137215

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



AUSLEGESCHRIFT 1 137 215

C 17688 IVd/39c

ANMELDETAG: 20. OKTOBER 1958

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 27. SEPTEMBER 1962

1

Polyoxymethylene sind Polymerisate des Formaldehyds mit wiederkehrenden $\text{—CH}_2\text{O—}$ -Einheiten und seit vielen Jahren bekannt. Die Wärmebeständigkeit und das Molekulargewicht dieser Polymerisate sind verschieden je nach der Herstellungsmethode. Die Beständigkeit der hochmolekularen Polymerisate ist bisweilen ausreichend, um sie durch Einwirkung von Wärme und Druck formen zu können. Sie können durch spontane Polymerisation von flüssigem Formaldehyd bei niedrigen Temperaturen hergestellt werden. Höhere Temperaturen führen manchmal zu Polymerisation mit explosiver Geschwindigkeit. Sie können ferner aus Formaldehyd mit Hilfe von Katalysatoren, wie aliphatischen oder primären Aminen und organischen Aminen, Stilbenen und Phosphinen, hergestellt werden. Formaldehyd läßt sich jedoch nicht leicht oder billig in einer für die Herstellung solcher Polymeren genügend reinen Form erzeugen und kann als Flüssigkeit nur bei so niedrigen Temperaturen verwendet werden, daß die Polymerisation schnell verläuft und schwer zu kontrollieren ist.

Als Ausgangsmaterial für die Polymeren der genannten Art kann auch Trioxan verwendet werden. Trioxan ist ein cyclisches Trimeres von Formaldehyd mit einem sechsgliedrigen heterozyklischen Ring, der aus sich abwechselnden Sauerstoffatomen und Methylengruppen besteht. Es schmilzt bei etwa 64°C , siedet ohne Zersetzung bei etwa 115°C und ist in Wasser löslich, aus dem es kristallisiert werden kann. Diese Verbindung ist also leicht und billig in annehmbarer hoher Reinheit herstellbar und kann, falls erforderlich, ohne großen Aufwand in hochreiner Form erhalten werden. Trioxan mit 1 Teil je Million Eisen, 0,002% Säure (als Ameisensäure 0,02% Wasser und 0,00% Formaldehyd und einem Gefrierpunkt von $60,0^\circ\text{C}$ ist leicht herstellbar und ergab ausgezeichnete Resultate im Verfahren gemäß der Erfindung.

Es ist bereits bekannt, daß gewisse anorganische Fluoride als Katalysatoren für die Umwandlung von Trioxan in ein thermoplastisches Polyoxymethylen verwendet werden können, daß aber die Natur der anorganischen Fluoride sehr entscheidend ist und viele Fluoride, wie z. B. Natriumfluorid, Calciumfluorid, Bleifluorid und Ferrifluorid keine katalytische Aktivität im Prozeß zeigen, während die als aktive Katalysatoren geltenden Fluoride Polymerisationszeiten von 1 bis 7 Tage brauchten, um zufriedenstellende Ergebnisse zu zeitigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen mit hohem Molekulargewicht durch Polymerisation von Trioxan

Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen

Anmelder:

Celanese Corporation of America,
New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Dr.-Ing. A. v. Kreisler, Dr.-Ing. K. Schönwald
und Dr.-Ing. Th. Meyer, Patentanwälte,
Köln 1, Deichmannhaus

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 21. Oktober, 24. Oktober 1957,
28. Februar und 24. März 1958 (Nr. 691 142, Nr. 692 100,
Nr. 718 124, Nr. 718 147 und Nr. 723 549)

Donald Edward Hudgin, Frank Michael Berardinelli,
Summit, N. J.,

Clarence Lorenzo Michaud, New York, N. Y.,
Oliver H. Axtell jun. und Charles Martin Clarke,
Summit, N. J. (V. St. A.),
sind als Erfinder genannt worden

2

in Gegenwart von fluorhaltigen Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Trioxan in Gegenwart von freiem Borfluorid oder Koordinationskomplexen des Borfluorids mit Wasser oder mit organischen Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen bei einer Temperatur von -20 bis $+180^\circ\text{C}$, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln, polymerisiert und gegebenenfalls die Katalysatoren nach erfolgter Polymerisation neutralisiert.

Als Katalysator kann Borfluorid selbst oder ein Koordinationskomplex von Borfluorid mit Wasser oder mit einer organischen Verbindung, in der das Donatoratom Sauerstoff oder Schwefel ist, verwendet werden. Geeignete Koordinationskomplexe sind solche zwischen einem Borfluoridmolekül und einem, zwei oder drei Wassermolekülen, während als Komplexe mit organischen Verbindungen solche mit einem Alkohol, einem Phenol, einer Säure, einem Äther, einem Säureanhydrid, einem Ester, einem Keton,

einem Aldehyd, einem Dialkylsulfid oder einem Mercaptan verwendet werden können. Spezielle geeignete Komplexe mit organischen Verbindungen sind solche mit Äthanol, Methanol, Propanol, Butanol, Methylacetat, Butylacetat, Phenylacetat, Benzoesäure, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Aceton, Methyläthylketon, Dimethyläther, Diäthyläther, Methylphenyläther, Phenol, Acetaldehyd, Chloral, Dimethylsulfid und Äthylmercaptan. Hiervon wird der Diäthylätherkomplex bevorzugt. Während die Komplexe mit Phenol und mit Essigsäure ebenfalls sehr wirksam sind, ergibt der Borfluorid-Phenol-Komplex bei Temperaturen unter etwa 50° C ziemlich niedrige Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Die verwendeten Katalysatoren sind so wirksam, daß mit ihrer Hilfe eine augenblickliche Polymerisation von Trioxan eintritt. Jedoch können, wie später beschrieben wird, auch längere Polymerisationszeiten angewendet und dadurch eine bessere Kontrolle erreicht werden. Zweckmäßig ist die Verwendung von nicht mehr als 3% Bortrifluorid (als solches oder in einem Komplex gebunden), bezogen auf das Gewicht des Trioxans, um ein hochmolekulares Polymerisat zu erhalten. Vorzugsweise wird nicht über 1% hinausgegangen. Die erforderliche Mindestmenge scheint bei 0,001% zu liegen, und gewöhnlich werden ausgezeichnete Ergebnisse erhalten, wenn eine Menge zwischen etwa 0,003 und etwa 0,1 Gewichtsprozent in die Reaktionszone eingeführt wird.

Der Katalysator kann je nach seinen physikalischen Eigenschaften und der gewählten Polymerisationsmethode in fester, flüssiger oder Dampfform verwendet werden. Allgemein ausgezeichnete Ergebnisse werden erzielt, wenn das Trioxan im geschmolzenen Zustand polymerisiert wird, also die bei Normaldruck angewendete Temperatur zwischen etwa 65 und 114° C und vorzugsweise zwischen 70 und 100° C liegt. Die in verschiedenen Teilen des Reaktionssystems herrschenden Temperaturen können jedoch außerhalb dieses Bereiches liegen, ebenso die Temperatur, bei der das Trioxan zugeführt wird. Es können Temperaturen von -20° C bis 180° C angewendet werden.

Das verwendete Trioxan ist vorzugsweise wasserfrei oder im wesentlichen wasserfrei. Feuchtigkeitsspuren, wie sie in handelsüblichem Trioxan anwesend sein oder durch Berührung mit der atmosphärischen Luft eingeführt werden können, verhindern nicht die Polymerisation, müssen aber entfernt werden, wenn beste Ergebnisse erzielt werden sollen. Andererseits scheint das gebundene Wasser in Koordinationskomplexen von Borfluorid mit Wasser keinen nachteiligen Einfluß auf die Polymerisation auszuüben.

Bei einer Methode zur Durchführung der Polymerisation wird einfach eine gemessene Menge des gewählten Katalysators einer geschmolzenen Masse von Trioxan, die bei der gewünschten Temperatur gehalten wird, zugesetzt. Bortrifluoriddämpfe können in das geschmolzene Trioxan in einer konstanten vorbestimmten Menge über einen Zeitraum von etwa 1 bis 5 Sekunden verteilt werden. Nach dieser Zeit ist die Polymerisation bei Temperaturen von 70 bis 90° C im wesentlichen vollendet. Die Koordinationskomplexe können dem geschmolzenen Trioxan in gemessenen Mengen zugesetzt und durch kräftiges Rühren gleichmäßig verteilt werden.

Das gebildete Polymerisat wird vor der Verwendung von etwa vorhandenem Monomeren und vom

Katalysator durch ein- oder mehrmaliges Waschen mit Wasser befreit.

Die Erfindung wird an Hand der nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiel 1

150 Gewichtsteile handelsübliches Trioxan wurden in einem mit Kühler versehenen Behälter auf 90° C erhitzt. Während einer Zeit von 3 Sekunden wurde etwa 0,1 Gewichtsteil gasförmiges Bortrifluorid zugesetzt. Die Polymerisation erfolgte fast augenblicklich. Das Polymere wurde zu kleinen Teilchen zerkleinert und dreimal mit heißem Wasser gewaschen. Es wurde über Nacht bei 60 bis 65° C und Normaldruck getrocknet. Das getrocknete Polymere zeigte keinen Formaldehydgeruch.

Beispiel 2

150 Gewichtsteile handelsübliches Trioxan (Schmelzpunkt 60 bis 62° C) wurden in einem offenen Behälter auf 90° C erhitzt. Es bildete sich eine dünnflüssige Schmelze, der 0,05 Gewichtsteile Borfluoridätherat zugesetzt wurden. Die Schmelze erstarrte fast unmittelbar als Folge der Bildung von Polyoxymethylen. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wurde die Masse zu kleinen Teilchen zerkleinert und 1 Stunde mit Wasser gewaschen. Das Polymere wurde nochmals eine halbe Stunde mit heißem Wasser gewaschen und abfiltriert. Es wurde über Nacht bei 60° C und Normaldruck getrocknet. Das getrocknete Polymere hatte keinen Formaldehydgeruch.

Beispiel 3

3373 Gewichtsteile getrocknetes handelsübliches Trioxan wurden in einem offenen Behälter auf 70° C erhitzt. Es bildete sich eine dünnflüssige Schmelze. Unter gutem Rühren wurden 0,34 Gewichtsteile des Bortrifluorid-Phenol-Komplexes zugesetzt. Die Polymerisation verlief nicht ganz so schnell wie im Falle des Bortrifluoridätherats, war aber innerhalb von 5 Minuten im wesentlichen vollendet. Nach Kühlen auf Raumtemperatur wurde das Polymere gereinigt.

Beispiel 4

150 Gewichtsteile handelsübliches Trioxan wurden in einem offenen Gefäß auf 70° C erhitzt. Unter gutem Rühren wurde etwa 0,1 Gewichtsteil Bortrifluorid-Essigsäure-Komplex zugegeben. Bei der fast augenblicklich verlaufenden Polymerisation bildete sich ein Polyoxymethylenprodukt ähnlich dem vorstehend beschriebenen.

Wie bereits gezeigt, bewirken die verwendeten Katalysatoren gemäß der Erfindung eine sehr schnelle und sogar augenblickliche Polymerisation. Hierdurch wird es schwierig, gleichmäßige Vermischung des Katalysators mit dem Trioxan sicherzustellen, bevor eine wesentliche Polymerisation stattgefunden hat. Es wurde festgestellt, daß dies zwangsläufig zu mangelnder Gleichmäßigkeit des gebildeten Polymeren führt. Für die Milderung dieses Effekts erwies sich die Anwesenheit eines Lösungsmittels für den Katalysator, für das Trioxan oder für beide als nützlich. Sind wesentliche Lösungsmittelmengen anwesend, wird die Polymerisation verlangsamt. Wird geschmolzenes Trioxan mit Hilfe eines der Katalysatoren gemäß der Erfindung polymerisiert, kann die Polymerisation so schnell und vollständig verlaufen, daß das feste Polymere das ganze Volumen der Reaktionsmasse aus-

füllt und mechanisch zerkleinert werden muß, um einwandfrei gewaschen oder auf andere Weise gereinigt werden zu können. Mit Hilfe geeigneter Lösungsmittelmengen kann das Polymere als Brei von Teilchen gebildet werden, ohne jedoch die Polymerisationszeit auf ein unwirtschaftliches Maß zu verlängern.

Es ist möglich, den Katalysator allein aufzulösen und die Lösung mit dem geschmolzenen Trioxan zu mischen. In diesem Fall reicht infolge der verwendeten geringen Katalysatormenge selbst bei der bevorzugten Lösungsmittelmenge von 20 oder mehr Gewichtsteilen pro Teil Katalysator die eingeführte Lösungsmittelmenge nicht aus, den Schmelzpunkt des Trioxans wesentlich zu beeinflussen, und es ist notwendig, das Gemisch bei einer Temperatur zu halten, die nicht niedriger ist als der Schmelzpunkt des Trioxans. Falls gewünscht, kann so viel Lösungsmittel verwendet werden, daß es überwiegt, so daß die Lösung bei Temperaturen gut unterhalb des normalen Schmelzpunkts des Trioxans flüssig bleibt. Diese Arbeitsweise ist besonders geeignet, wenn das Trioxan gelöst und dann der Katalysator oder die Katalysatorlösung zugegeben wird. Beispielsweise kann 1 Teil Trioxan in $\frac{1}{2}$ bis 20 Gewichtsteilen Lösungsmittel, z. B. Benzol, gelöst werden, wobei sich eine Lösung bildet, in der die Polymerisation bei Raumtemperatur oder sogar noch tieferen Temperaturen, z. B. bis hinab zu -10°C , oder, falls eine kürzere Reaktionszeit gewünscht wird, bei höherer Temperatur durchgeführt werden kann, und aus der das Polymere in Teilchenform ausfällt.

Vorzugsweise wird ein gemeinsames Lösungsmittel für den Katalysator und für das Trioxan verwendet. Spezielle Lösungsmittel, die sich beispielsweise mit Borfluorid als Katalysator als geeignet erwiesen, sind Benzol, Cyclohexan, Äthylendichlorid, Pentan, Trichloräthylen, Ligroin (Siedepunkt 90 bis 100°C), Tetrachlorkohlenstoff, symmetrisches Tetrachloräthan, Nitromethan, Nitroäthan 1,1,1-Trichloräthan, Diäthyläther, Petroläther (Siedepunkt 30 bis 60°C), Methylenchlorid und ein Gemisch von Tetrahydrofuran und Methylcyclohexan.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Verwendung von Lösungsmitteln im Verfahren gemäß der Erfindung.

Beispiel 5

3000 g Trioxan wurden in einem Kolben auf 90°C erhitzt. Unter gutem Rühren wurde dem geschmolzenen Trioxan eine Lösung von 0,33 g BF_3 -Ätherat in 25 ccm Benzol innerhalb von etwa 30 Sekunden zugesetzt. Das Trioxan erstarrte fast augenblicklich, und die Temperatur stieg innerhalb einer Minute auf 113°C . Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Polymere pulverisiert und dreimal mit Wasser bei 90 bis 95°C gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei 60 bis 65°C wog das Polymere 2156 g (Ausbeute 72%). Ein Teil dieses Polymeren wurde untersucht. Es zeigte einen Gewichtsverlust von 1,0% pro Minute, wenn es bei 222°C gehalten wurde.

Beispiel 6

Eine Lösung von 100 g Trioxan und 400 ccm Benzol wurde zum Sieden erhitzt und eine geringe Wassermenge mit Hilfe eines Wasserabscheiders entfernt. Dann wurden etwa 75 ccm abdestilliert. Die Lösung wurde auf 25°C gekühlt und unter Rühren mit

0,1 g BF_3 -Ätherat gemischt. Nach etwa 15 Minuten begann die Lösung trübe zu werden. Es wurde weitere 24 Stunden gerührt. Der Brei wurde gefiltert und das Polymere zweimal mit 500 ccm Wasser gewaschen, gefiltert und über Nacht bei 60 bis 65°C getrocknet. Eine Ausbeute von 27,6 g Polyoxymethylen wurde erhalten.

Beispiel 7

Eine Lösung von 100 g Trioxan und 100 g Benzol wurde auf 35°C erwärmt und mit 0,2 g BF_3 -Ätherat versetzt. Fast augenblicklich setzte die Polymerisation ein. Es wurde weiter erhitzt, und in 2 Minuten stieg die Temperatur auf 60°C . Die Wärmezufuhr wurde unterbrochen, aber die Temperatur stieg weiter auf 80°C . Es wurde erneut erhitzt und $4\frac{3}{4}$ Stunden eine Temperatur von 79 bis 80°C gehalten. Hiernach wurden 100 ccm Benzol zugesetzt, um die Bildung eines Breies aus dem Reaktionsgemisch zu fördern. Das Polymere wurde abfiltriert, zweimal mit Wasser ausgekocht, gefiltert und über Nacht bei 60 bis 65°C getrocknet. Das Gewicht des Polymeren betrug 92,4 g.

Beispiel 8

Eine Lösung von 150 g Trioxan in 185 g Äthylendichlorid wurde mit 3,35 g Calciumhydrid 1 Stunde bei 70°C unter Stickstoff gerührt. Die Lösung wurde dann unter Stickstoff in einen Reaktionskolben gefiltert. Nach Abkühlen auf 36°C wurde 0,036 g BF_3 -Ätherat zugesetzt. Die Temperatur stieg in 5 Minuten auf 85°C . Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden und 40 Minuten bei 70°C gerührt und auf Raumtemperatur gekühlt.

Nach Zusatz von 200 ccm Äthyläther wurde das Gemisch 10 Minuten gerührt und gefiltert. Das gleiche wurde mit 300 ccm Äther wiederholt und filtriert. Das so erhaltene Polymere wurde dreimal mit Wasser bei 90°C gewaschen, gefiltert und über Nacht bei 60°C getrocknet. Die Polymerausbeute betrug 77%.

Das Polymere hatte eine Eigenviskosität von 1,04, gemessen bei 60°C in 0,5%iger Lösung in p-Chlorphenol mit 2% Alpha-Pinen.

Beispiel 9

1500 g Trioxan und 1500 g Cyclohexan wurden auf 75°C erhitzt, wobei sich eine homogene Lösung bildete. Dann wurden 0,33 ccm BF_3 -Dihydrat als Katalysator zugesetzt. In 7 Minuten begann das Polymere auszufallen. Nach Erhitzen für 3 Stunden auf 75°C unter Rühren wurde ein schwerer Brei des Polymerisats erhalten.

2500 g des erhaltenen Polymerisats wurden eine halbe Stunde mit 8,6 ccm Tributylamin bei 75°C gerührt. Dieser Teil des Breies wurde gefiltert und zweimal mit 2000 ccm Wasser bei 90 bis 95°C 15 Minuten gewaschen und dann über Nacht bei 60°C getrocknet. Die Eigenviskosität betrug 1,20, gemessen in p-Chlorphenol (mit 2% Alpha-Pinen) bei 60°C und einer Konzentration von 0,5%.

Die Bildung des Polymerisats in Teilchenform durch Verwendung einer wesentlichen Menge eines inerten flüssigen Verdünnungsmittels während der Polymerisation, ohne daß die Polymerisationsgeschwindigkeit so weit herabgesetzt wird, wie es bei Verwendung eines Lösungsmittels für Trioxan als Verdünnungsmittel der Fall ist, kann erreicht werden, indem die Polymerisation in einer Dispersion durchgeführt wird,

die als Dispergierungsmittel eine inerte, nichtwäßrige Flüssigkeit, die Trioxan zumindest teilweise nicht löst, und als disperse Phase Trioxan enthält. Der Katalysator kann zu der Suspension oder in das Suspensionsmedium vor der Einführung des Trioxans gegeben werden. Zur Erzielung bester Resultate muß der Katalysator im Suspensionsmedium löslich sein, obwohl die Polymerisation auch dann stattfindet, wenn der Katalysator nicht löslich ist.

Wenn auf diese Weise gearbeitet wird, dient als flüssiges Verdünnungsmittel vorzugsweise ein Normalparaffinkohlenwasserstoff mit 7 bis 20 C-Atomen pro Molekül. Auch Gemische dieser Kohlenwasserstoffe einschließlich geeigneter Erdölkohlenwasserstofffraktionen können verwendet werden. Die Menge des Verdünnungsmittels kann im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Gewichtsteilen pro Teil Trioxan liegen. Das suspendierte Trioxan soll zweckmäßig geschmolzen sein, so daß die unter Normaldruck angewendeten Temperaturen etwa 64°C oder mehr und vorzugsweise 64 bis 75°C betragen. Es können jedoch auch höhere Temperaturen verwendet werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Überatmosphären-drücken.

Die Suspension wird während der Polymerisation durch kräftiges Rühren aufrechterhalten. Falls gewünscht, kann ein oberflächenaktives Mittel, z. B. Natriumlaurylsulfat, verwendet werden, um die Bildung und Aufrechterhaltung einer feinen Dispersion zu fördern.

Diese Ausführungsform der Erfindung wird durch das folgende Beispiel veranschaulicht:

Beispiel 10

100 Gewichtsteile Trioxan wurden mit 73 Gewichtsteilen Normaldecan gemischt und unter schnellem Rühren auf 70°C erhitzt. Es bildete sich eine Suspension des geschmolzenen Trioxans in Decan, der 0,07 Gewichtsteile BF_3 -Ätherat zugesetzt wurden. Innerhalb weniger Minuten begann die Polymerisation. Die Temperatur stieg auf 73°C. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht bei 68°C gehalten und gerührt. Es wurde abgefiltert und zweimal mit Äther gewaschen. Dann wurde das Polymerisat bei 90 bis 95°C dreimal mit Wasser gewaschen und über Nacht in einem Ofen mit Luftzirkulation bei 60 bis 65°C getrocknet. Die Polymerisatausbeute betrug 56,3 Gewichtsteile. Das Polymerisat hatte eine Eigenviskosität von 0,86, gemessen in p-Chlorphenol (mit 2% Alpha-Pinen) bei 60°C bei einer Konzentration von 0,5 Gewichtsprozent.

Bei einer anderen Methode zur Herstellung des Polymerisats in Teilchenform wird so gearbeitet, daß Trioxan in der Dampfphase kontinuierlich in eine geschlossene Reaktionszone mit gekühlter Außenfläche eingeführt, ein Katalysator in der Dampfphase kontinuierlich in diese Reaktionszone eingeführt wird und die Polymerisatteilchen kontinuierlich abgezogen werden. Bei dieser Methode können die Polymerisatteilchen entweder durch einen Gasstrom aus der Reaktionszone ausgetrieben oder als dichte, fließfähige Suspension entfernt werden. Diese Arbeitsweise wird im folgenden Beispiel veranschaulicht.

Beispiel 11

Trioxandämpfe bei einer Temperatur von 120°C werden in einen zylindrischen, mit Mantel, zwei Eintrittsöffnungen an einem Ende und einer Austritts-

öffnung am anderen Ende versehenen Reaktor in einer dem 31fachen Reaktorvolumen pro Minute entsprechenden Menge eingeführt. Ein Borfluorid-Dampfstrom, verdünnt mit Stickstoff in einer dem 14000-fachen seines Volumens entsprechenden Menge, wurde gleichzeitig so eingeführt, daß die Borfluoridmenge 0,08 Volumprozent der eingeführten Trioxandämpfe betrug. Durch Umwälzen von Kühlwasser durch den Mantel wird die Reaktorwand bei 25°C gehalten.

Polyoxymethylen mit einer Grenzviskosität von 3,69 (gemessen nach Waschen mit Wasser in 0,5%iger Lösung bei 60°C in p-Chlorphenol mit 2% Alpha-Pinen) bildet sich auf der Reaktorwand, auf der sich auch nichtumgesetztes Trioxan sammelt. Ein rotierender Abstreifer, der an der Reaktorwand entlanggleitet, wird in Abständen oder ständig betätigt. Hierdurch werden das Polymerisat und kondensiertes Trioxan abgelöst und mit dem austretenden Stickstoff aus dem Reaktor geblasen. Die festen Polymerisatteilchen und Trioxan werden durch einen Zyklonabscheider aus dem Stickstoffstrom abgetrennt. Der Stickstoff und nicht kondensierte Stoffe werden in den Reaktor zurückgeführt.

Anstatt die Reaktorwand zu kühlen, können auch andere Kühlflächen vorgesehen werden. Beispielsweise können in der Reaktionszone Kühlschlangen angeordnet werden, die gewöhnlich zweckmäßiger sind, wenn nach dem Wirbelschichtverfahren gearbeitet wird. Eine Kühlfläche, die zwischen -20 und 50°C gehalten werden kann, muß immer verwendet werden, da andernfalls die Trioxandämpfe ohne Polymerisation durch den Reaktor gehen.

Das Verdünnungsgas, das, falls gewünscht, zusammen mit dem Trioxan eingeführt werden kann, kann gewöhnlich in Mengen bis zum 50fachen des Volumens der eingeführten Trioxandämpfe angewendet werden, vorzugsweise liegt die Menge jedoch nicht über dem 20fachen des Volumens der Trioxandämpfe. Die gesamte Gaseinsatzmenge liegt zwischen dem 10- und 1000fachen des Reaktorvolumens pro Minute, vorzugsweise jedoch nicht über dem 500fachen des Reaktorvolumens pro Minute. Bei Anwendung des Fließbettverfahrens ist eine lineare Gasgeschwindigkeit von etwa 3,65 m/Minute ausreichend.

Ein wichtiges Merkmal dieser Arbeitsweise besteht darin, daß mit ihr Polymerisate mit außergewöhnlich hohem Molekulargewicht (erkennbar an ihren hohen Grenzviskositäten) erhalten werden können.

Bei Anwendung des Fließbettverfahrens kondensiert das in Dampfform eingeführte Trioxan möglicherweise im kühleren Teil des suspendierten Betts von Polymerisatteilchen zu geschmolzenen Teilchen. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß das Trioxan ein gleiches Stadium durchläuft, wenn auf die im Beispiel 12 beschriebene Weise gearbeitet wird. Sehr wirksam ist in jedem Fall eine Arbeitsweise, bei der das Trioxan der Reaktionszone zugeführt wird, wo es in Form kleiner Tröpfchen mit einem hohen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen mit einem gasförmigen Katalysator in Berührung kommt. Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trioxans wenigstens 0,16 m²/kg Gewicht, z. B. 0,16 bis 7,2 m²/kg Gewicht. Beispielsweise kann das Trioxan in Form von Tröpfchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser zwischen 10 und 400 Micron, z. B. etwa 200 Micron, in den Reaktor gesprüht werden, während gleichzeitig gasförmiges Borfluorid, verdünnt mit einer wesentlichen Stickstoffmenge, z. B. dem 100fachen seines

Volumens, eingeführt wird. Das feste Polymerisat sammelt sich als Pulverschicht am Boden des Reaktionsbehälters, während der Stickstoff nach Zusatz von Borfluorid als Ergänzung der durch das Produkt abgeführten Menge zurückgeführt werden kann. Die Bildung eines genügend fein versprühten Trioxans kann gefördert werden, indem durch die Sprühdüse ein Inertgas geführt oder das Trioxan in Lösung in einem Aerosolzerstäubungsmittel, z. B. in den leicht verflüssigbaren Halogenkohlenstoffverbindungen, die unter Druck flüssig gehalten werden, in die Reaktionszone eingeführt wird. Der Katalysator kann, wenn er nicht gasförmig vorliegt, ebenfalls in dispergierter Form mit Hilfe eines Inertgases oder eines Aerosolzerstäubungsmittels eingeführt werden.

Eine weitere Methode, ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu erreichen, besteht darin, daß das Trioxan wenigstens während eines Teils der Polymerisation als Flüssigkeitsfilm angewendet wird. Beispielsweise kann eine Masse von geschmolzenem Trioxan aus einem Aufgabeebehälter oder einem anderen geeigneten Vorratsgefäß auf die bewegte Oberfläche eines Gießrades, eines endlosen Bandes, einer rotierenden Scheibe oder einer anderen geeigneten Vorrichtung oder auf die Oberfläche eines Stroms von Quecksilber oder einer geschmolzenen Legierung mit niedrigem Schmelzpunkt gegeben werden. Dadurch, daß der dampfförmige Katalysator mit dem geschmolzenen Film in Berührung gebracht wird, während dieser bei einer geeigneten Temperatur, z. B. 65 bis 110° C, gehalten wird, kann eine schnelle Bildung des Polymerisats in einer für die Nachbehandlung geeigneten Form erreicht werden. Durch Dichtungsvorrichtungen zwischen der Filmoberfläche und dem Vorratsgefäß des geschmolzenen Trioxans kann eine geschlossene Reaktionszone gebildet und somit Kontrolle über die Ausnutzung des Katalysators erreicht werden. Die Aufenthaltszeit in der geschlossenen Zone kann je nach der Aktivität des verwendeten Katalysators bei der Arbeitstemperatur zwischen 15 Sekunden und 1 Stunde liegen. Die Filmdicke kann zwischen 0,125 und 5 mm betragen, so daß sich eine verfügbare Fläche von etwa 0,16 bis etwa 7,2 m²/kg Trioxan ergibt.

Eine Abwandlung dieser Arbeitsweise, bei der kontinuierlich gearbeitet werden kann, während gleichzeitig der Vorteil der Geschwindigkeit, mit der die Polymerisation mit Hilfe der neuen Katalysatoren durchgeführt werden kann, ausgenutzt wird, besteht darin, daß der Katalysator mit einer Masse des in der Flüssigphase vorliegenden Trioxans in einer Reaktionszone innig gemischt und das aus Trioxan, Polymerisat und Katalysator bestehende Gemisch als Schicht auf einer festen Oberfläche in einer zweiten Reaktionszone ausgebreitet wird, in der die Polymerisation fortgesetzt wird, nachdem in der ersten Reaktionszone Teilpolymerisation stattgefunden hat. Um eine zu schnelle Polymerisation zu vermeiden, ist es zweckmäßig, daß eine geeignete Menge eines inerten Verdünnungsmittels vorhanden und vorzugsweise der Katalysator in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Benzol, gelöst ist. Das folgende Beispiel veranschaulicht diese Ausführungsform der Erfindung.

Beispiel 12

Geschmolzenes Trioxan wird kontinuierlich in einen mit Intensivührer versehenen Reaktionsbehälter eingeführt. Gleichzeitig wird Borfluoridätherat als 1%ige

Lösung in Benzol in einer Menge von 0,02 Gewichtsprozent, bezogen auf die zugeführte Trioxanmenge, eingeführt. Der Behälter mit Inhalt wird bei etwa 75° C gehalten, während durch Betätigen des Rührers mit etwa 10 000 U/min kräftig gerührt wird.

Das Gemisch im Reaktionsgefäß wird kontinuierlich abgezogen. Die abgezogene Menge und die Menge des Frischeinsatzes sind so eingestellt, daß das im Behälter verbleibende Volumen konstant bleibt und der Behälter in etwa 10 Sekunden leer sein würde, wenn die Zufuhr von Frischeinsatz unterbrochen würde.

Das abgezogene Material fällt auf ein bewegtes Förderband, das sich in einer geschlossenen Kammer befindet, die durch Durchleiten von heißem Stickstoff bei etwa 100° C gehalten wird. Der heiße Stickstoff verdampft den größten Teil des Benzols und des Katalysators und einen Teil des nicht umgesetzten Trioxans, so daß diese Stoffe sämtlich leicht zurückgewonnen werden können.

Das gebildete Polymerisat wird durch einen an einer geeigneten Stelle längs des Bandes angebrachten Abstreifer entfernt, das so schnell bewegt wird, daß die Materialschicht auf dem Band etwa 13 mm dick ist und die Zeit vom Aufbringen des Polymerisats bis zu seiner Abnahme etwa 5 Sekunden beträgt.

Die im vorstehenden Beispiel 12 angewendeten Bedingungen können wesentlich verändert werden, wobei jedoch immer noch ausgezeichnete Ergebnisse erhalten werden. Im allgemeinen kann die Temperatur im Reaktionsbehälter zwischen 65 und 114° C liegen. Vorzugsweise werden Temperaturen zwischen 70 und 110° C angewendet. Die durchschnittliche Reaktionszeit im Behälter kann zwischen 1 und 60 Sekunden liegen und beträgt vorzugsweise 5 bis 10 Sekunden. Die auf dem Förderband aufrechterhaltene Temperatur kann zwischen 80 und 114° C, die Dicke der Schicht auf dem Band zwischen 3 und 25 mm und die Reaktionszeit in der Schicht zwischen 3 Sekunden und 10 Minuten liegen.

Das durch das Verfahren gemäß der Erfindung gebildete Rohpolymerisat enthält gewöhnlich nicht umgesetztes Trioxan und Katalysator. Diese Substanzen können durch ein- oder mehrmaliges Waschen mit vorzugsweise heißem Wasser entfernt werden. Wird jedoch ein organisches Verdünnungsmittel verwendet, ist eine Vorwäsche mit einem flüchtigen Lösungsmittel für das Verdünnungsmittel, z. B. Äther oder Aceton, zweckmäßig. Selbst nach dem Waschen enthält das Polymerisat normalerweise Borspuren.

Während der Entfernung des nicht umgesetzten Trioxans zeigte sich, daß das Polymerisat zu Abbau neigt, besonders wenn das Polymerisat nach der Entfernung des Trioxans mit Substanzen, wie dem in der Polymerisation verwendeten Katalysator, in Berührung bleibt.

Es wurde festgestellt, daß dieser Abbau im wesentlichen vermieden werden kann, wenn das Gemisch aus Polymerisat, Trioxan und Katalysator vor der Entfernung des Trioxans mit gewissen Mitteln behandelt wird, die den Katalysator neutralisieren.

Durch Behandlung des Rohpolymerisats mit einer wäßrigen Waschflüssigkeit, z. B. Wasser selbst oder vorzugsweise einer wäßrigen Lösung eines basischen Salzes, z. B. Natriumcarbonat, oder mit einem wäßrigen Gemisch mit einem wasserlöslichen or-

ganischen Lösungsmittel, z. B. einem niederen aliphatischen Alkohol oder Keton, wird der Katalysator wirksam entfernt. Aber auch das Trioxan kann durch Verwendung einer genügenden Menge Waschflüssigkeit entfernt werden. Bei Verwendung von Wasser muß jedoch das zurückgewonnene Trioxan getrocknet oder sogar vor dem Trocknen aus der Waschflüssigkeit beispielsweise durch Lösungsmittelextraktion abgetrennt werden, bevor es sich zur Rückführung in den Polymerisationsprozeß eignet.

Als Mittel zur Neutralisation des Katalysators werden vorzugsweise aliphatische primäre, sekundäre und tertiäre Amine und heterozyklische Amine, z. B. n-Butylamin, di-n-Butylamin, tri-n-Butylamin und Pyridin verwendet. Das Amin wird in etwas größerer Menge, als zur Neutralisation des Katalysators erforderlich, gebraucht und dem Rohpolymerisat in Lösung in einer organischen Flüssigkeit zugesetzt.

Das folgende Beispiel veranschaulicht weiter die Verwendung eines Mittels zur Neutralisation des Katalysators, wie bereits im Beispiel 10 beschrieben.

Beispiel 13

1500 g Trioxan und 1500 g Cyclohexan wurden auf 75°C erhitzt, wodurch sich eine homogene Lösung bildete. Der Lösung wurde 0,33 ccm BF₃-Dihydrat-Katalysator zugesetzt. Innerhalb von 7 Minuten begann Ausfällung des Polymerisats. Nach 3stündigem Erhitzen und Rühren bei 75°C wurden etwa 2500 g Polymerisatbrei eine halbe Stunde mit 8,6 ccm Tributylamin bei 75°C gerührt. Das Produkt wurde filtriert und für 15 Minuten zweimal mit Cyclohexan bei 75°C und dann zweimal mit 2000 ccm Wasser bei 90 bis 95°C gewaschen. Dann wurde es über Nacht bei 60°C getrocknet. Die Eigenviskosität betrug 1,20, gemessen bei 60°C in 5%iger Lösung in p-Chlorphenol (mit 2% Alpha-Pinen). Durch Pressen für 4 Minuten bei 190°C wurden aus dem Polymeren sehr zähe runde Platten geformt.

Die Wirksamkeit der in diesem Beispiel beschriebenen Neutralisationsbehandlung wird aus folgendem Versuch deutlich: Ein weiterer Teil von 2500 g des Polymerisatbreies wurde gefiltert. Das erhaltene Rohpolymerisat wurde zweimal mit heißem Cyclohexan bei 75°C und dann zweimal mit Wasser bei 90 bis 95°C angerührt und gefiltert und über Nacht getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Polymerisat hatte eine Eigenviskosität von nur 0,36 (gemessen wie oben beschrieben) und bildete durch Pressen für 4 Minuten bei 190°C eine sehr spröde Platte. Daß die erhöhte Stabilität, die erzielt wird, wenn auf die im Beispiel beschriebene Weise gearbeitet wird, nicht auf die Anwesenheit des Tri-

butylamins zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß dieses Amin in Cyclohexan löslich ist und daher durch die beiden Wäschen mit Cyclohexan vollständig entfernt würde.

Abgesehen von der Verwendung für die Reinigung des Rohpolymerisats können die zur Neutralisation des Katalysators dienenden Amine bisweilen vorteilhaft als Mittel zum Abbruch der Polymerisation gebraucht werden. Wird beispielsweise die Polymerisation so durchgeführt, daß das Polymerisat in Form von in einem gasförmigen Medium suspendierten Teilchen gewonnen wird, verhindert die Einführung eines solchenamins am Austritt der Reaktionszone eine weitere Polymerisation und demzufolge die Gefahr einer Verstopfung der Produktleitungen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenen mit hohem Molekulargewicht durch Polymerisation von Trioxan in Gegenwart von fluorhaltigen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Trioxan in Gegenwart von freiem Borfluorid oder Koordinationskomplexen des Borfluorids mit Wasser oder mit organischen Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen bei einer Temperatur von -20 bis +180°C, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln, polymerisiert und gegebenenfalls die Katalysatoren nach erfolgter Polymerisation neutralisiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in einer Dispersion ausführt, die als Dispergierungsmittel eine inerte nichtwäßrige Flüssigkeit, die wenigstens teilweise ein Nichtlösungsmittel für Trioxan ist, und eine trioxanhaltige disperse Phase enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Trioxan und den Katalysator in der Dampfphase kontinuierlich in einen geschlossenen Reaktionsraum mit einer gekühlten Oberfläche einführt und die in Teilchenform anfallenden Polymerisate kontinuierlich daraus entfernt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator mit dem Trioxan im geschmolzenem Zustand in dem Reaktionsraum mischt und, nachdem eine teilweise Polymerisation eingetreten ist, diese Mischung auf eine sich bewegende Feststoffoberfläche verteilt und dort die weitere Polymerisation durchführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
USA.-Patentschrift Nr. 2 795 571.